

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 平行板间超支化聚物流体的密度分布和溶剂化力

宋建民 刘东州 王云明 刘立芳 康艳霜

王保柱 朱玲欣 刘书华\*

(河北农业大学理学院, 河北保定 071001)

**摘要:** 在密度泛函理论(DFT)框架下, 应用改进的基本度量理论(MFMT)和统计力学理论结合加权密度近似(WDA)分别表示硬球作用和聚合作用对自由能泛函的贡献, 建立了描述  $AB_x$  型超支化聚物流体的化学势, 得到了聚物流体在平行板间的密度分布表达式, 计算了聚物流体在两平行板间的密度分布, 并探讨了体积分数、反应程度和单体中 B 类官能团数对体系密度分布的影响. 此外, 通过体系密度分布, 进一步分析了反应程度、板间宽度与溶剂化力的关系.

**关键词:** 密度泛函理论; 反应程度; 剩余自由能; 密度分布

**中图分类号:** O641

## Density Profile and Solvation Force for Hyperbranched Polymerization Fluids Confined in Parallel Plates

SONG Jian-Min LIU Dong-Zhou WANG Yun-Ming LIU Li-Fang KANG Yan-Shuang  
WANG Bao-Zhu ZHU Ling-Xin LIU Shu-Hua\*

(College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, Hebei Province, P. R. China)

**Abstract:** Within the framework of density functional theory (DFT), a free energy function was formulated in terms of modified fundamental measure theory (MFMT) for hard sphere repulsion and statistical mechanic theory with the weighted density approximation (WDA) for polymerization. A chemical potential for  $AB_x$  hyperbranched polymerization fluids was determined and an expression of the density profiles of the polymerization fluids confined in parallel plates was derived. The influence of the reaction conversion, the volume fraction, and the number of B-kind functional groups on density profiles was discussed. Furthermore, the relationship between the reaction conversion or the plate width and solvation forces was also analyzed in terms of density profiles.

**Key Words:** Density functional theory; Reaction conversion; Excess free energy; Density profile

近年来, 由于石油工业、化学工程、湿法冶金和环境工程等领域的实际需要, 使处于受限空间内非均匀流体的聚集态结构及其热力学性质方面的研究受到越来越多学者的关注<sup>[1-3]</sup>. 当流体处于受限空间时, 由于外势作用以及分子的运动受到限制等因素的影响, 导致其密度分布与体相密度分布完全不同, 相应的物理化学性质也表现出显著差异, 如相平衡、

吸附以及界面张力等<sup>[4-7]</sup>. 因此, 计算流体分子的密度分布成为研究流体在各种约束条件下相应特征的基础. 目前, 密度泛函理论<sup>[4,5,8,9]</sup>由于计算相对简单、精度高, 且能够较精确地描述具有相互作用的非均匀系统的结构和热力学性质等特点, 已成为研究受限空间流体的重要工具, 并在缔合纯流体<sup>[10-12]</sup>、链状流体<sup>[8,13-17]</sup>、混合流体<sup>[7-9]</sup>和聚物流体<sup>[20-23]</sup>等方面的研

Received: July 13, 2009; Revised: October 9, 2009; Published on Web: November 18, 2009.

\*Corresponding author. Email: sjm@hebau.edu.cn, liush\_hebau@sina.com; Tel: +86-312-7521566.

The project supported by the Non-Living Subjects and the New Development Subjects Foundation of Agricultural University of Hebei, China.  
河北农业大学非生命学科和新兴发展学科基金资助项目

究中得到了广泛应用. 密度泛函理论的关键在于确定剩余自由能的泛函形式, 通常是在微扰理论<sup>[29]</sup>的基础上将其分为短程和长程作用分别予以计算. 在硬球短程作用处理方面, 以 Zhou 等<sup>[24-26]</sup>提出的桥密度泛函近似和 Yu 等<sup>[27]</sup>改进的基本度量理论(MFMT)最为有效, 现已成为相关计算研究的基本出发点.

超支化聚合物流体是一类重要的化学成键作用系统,  $AB_g$  型缩聚反应是制备超支化流体的主要方式<sup>[28]</sup>, 这里  $AB_g$  表示同时含有一个 A 类官能团和  $g$  ( $g \geq 2$ ) 个 B 类官能团的单体, 且缩聚反应仅发生在 A 和 B 类官能团之间. 以  $AB_2$  型硬球单体为例, 其超支化聚合反应理论模型如图 1 所示. 此类超支化反应体系研究较为广泛, Shu 等<sup>[29]</sup>以 5-苯氧基间苯二酸为单体( $AB_2$  型)合成了超支化聚(醚-酮), Ba 等<sup>[30]</sup>以三羟甲基氨基甲烷为单体( $AB_3$  型)合成了超支化聚(酰胺-酯)等都可归属此类反应. 对于超支化聚合物流体体系而言, 由于分子成键作用, 尤其是在介观和微观尺度下, 相应的描述分子间作用的连续性方程不再适用, 因此导致聚合物流体的结构性质与体积分数、反应程度以及官能团数的关系尚不明确. 本文主要目的是在密度泛函理论框架下, 应用 MFMT 表达硬球作用对自由能泛函的贡献, 根据统计力学理论<sup>[31,32]</sup>结合 WDA<sup>[33]</sup>表达聚合作用对自由能泛函的贡献, 研究了  $AB_g$  型超支化聚合物流体在平行板间的密度分布, 探讨了体积分数、反应程度和单体中 B 类官能团数对密度分布的影响, 并通过体系的密度分布, 分析了反应程度、板间宽度与溶剂化力的关系. 研究结果可为理解受限空间中的超支化聚合物流体

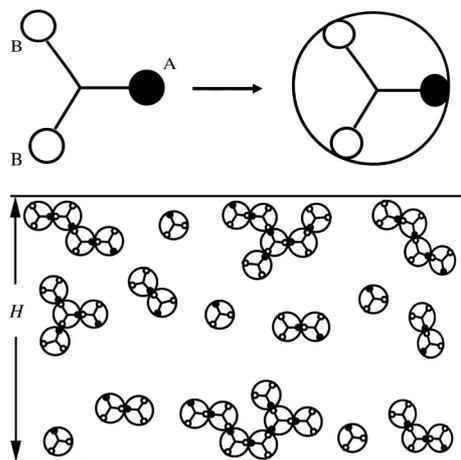


图 1 平行板间硬球聚合物流体  $AB_2$  模型示意图

Fig.1 Scheme of  $AB_2$  model of hard sphere polymerization fluids confined in parallel plates

H: plate width

的相关性质提供相应的理论基础, 并有望定性指导这方面的实验研究.

## 1 密度泛函理论

密度泛函理论的核心思想是构筑非均匀体系的巨势函数  $\Omega[\rho(\vec{r})]$ , 通过巨势最小原理求解平衡时的密度分布  $\rho(\vec{r})$ , 进而根据  $\rho(\vec{r})$  和状态方程计算相关热力学性质. 对于给定外势  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  中的分子体系, 其巨势是密度分布的泛函, 即

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) [V_{\text{ext}}(\vec{r}) - \mu] d\vec{r} \quad (1)$$

其中  $d\vec{r}$  为微体积元,  $\mu$  为化学势, 而  $F[\rho(\vec{r})]$  表示 Helmholtz 自由能泛函. 由方程(1)可知, 获得  $F[\rho(\vec{r})]$  的具体形式是密度泛函理论研究的关键. 对于  $AB_g$  型超支化聚合物流体体系而言, 可将具有  $(g+1)$  个官能团的单体分子视为硬球, 根据微扰理论, 可得体系的 Helmholtz 自由能泛函为

$$F[\rho(\vec{r})] = F^{\text{id}}[\rho(\vec{r})] + F^{\text{hs}}[\rho(\vec{r})] + F^{\text{bond}}[\rho(\vec{r})] \quad (2)$$

式中,  $F^{\text{id}}[\rho(\vec{r})]$ 、 $F^{\text{hs}}[\rho(\vec{r})]$  和  $F^{\text{bond}}[\rho(\vec{r})]$  分别为理想作用、硬球作用和聚合成键作用对 Helmholtz 自由能泛函的贡献, 其中  $F^{\text{id}}[\rho(\vec{r})]$  的形式为

$$\beta F^{\text{id}}[\rho(\vec{r})] = \int \{ \rho(\vec{r}) [\ln(\rho(\vec{r}) \Lambda^3) - 1] \} d\vec{r} \quad (3)$$

式中,  $\beta^{-1} \equiv k_B T$ ,  $k_B$  表示 Boltzmann 常数,  $T$  为热力学温度,  $\Lambda$  为 de Broglie 热波长.

### 1.1 硬球作用

硬球作用对 Helmholtz 自由能泛函的贡献需要借助 MFMT 近似给出. 该方法考虑了硬球相互作用时的几何特征, 其形式如下:

$$\beta F^{\text{hs}}[\rho(\vec{r})] = \int \left\{ -n_0 \ln(1-n_3) + \frac{n_1 n_2 - \vec{n}_{V1} \cdot \vec{n}_{V2}}{1-n_3} + \left[ n_3 \ln(1-n_3) + \frac{n_3^2}{(1-n_3)^2} \right] \frac{(n_2^3 - 3n_2 \vec{n}_{V2} \cdot \vec{n}_{V2})}{36\pi n_3^3} \right\} d\vec{r} \quad (4)$$

其中,  $n_\alpha(\vec{r})$  ( $\alpha=0, 1, 2, 3, V1, V2$ ) 为相应的加权密度, 在上式中为了简洁,  $n_2$  后统一未加  $(\vec{r})$ , 其表示式可表示为

$$n_\alpha(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') w^{(\alpha)}(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \quad (5)$$

式中,  $w^{(\alpha=0, 1, 2, 3)}$  为标量权重函数, 其与硬球的直径  $\sigma$ 、表面积和体积有关, 而  $w^{(\alpha=V1, V2)}$  为矢量权重函数, 其与梯度有关. 在基本度量理论框架下, 这些几何权重函数分别为

$$w^{(2)}(r) = \delta(\sigma/2 - r), \quad w^{(3)}(r) = \Theta(\sigma/2 - r),$$

$$\vec{w}^{(V2)}(\vec{r})=(\vec{r}/r)\delta(\sigma/2-r) \quad (6)$$

式中,  $\delta(r)$  为 Dirac delta 函数,  $\Theta(r)$  为 Heaviside 阶跃函数. 将式(6)带入式(5)可分别求得  $n_2(\vec{r})$ 、 $n_3(\vec{r})$  和  $\vec{n}_{V2}(\vec{r})$ . 此外, 根据几何权重函数的关联  $w^{(0)}(r)=w^{(2)}(r)/(\pi\sigma^2)$ 、 $w^{(1)}(r)=w^{(2)}(r)/(2\pi\sigma)$  和  $\vec{w}^{(V1)}(\vec{r})=\vec{w}^{(V2)}(\vec{r})/(2\pi\sigma)$ ,  $\alpha=0, 1, V1$  时的加权密度可由下式求得

$$n_0(\vec{r})=n_2(\vec{r})/(\pi\sigma^2), n_1(\vec{r})=n_2(\vec{r})/(2\pi\sigma),$$

$$\vec{n}_{V1}(\vec{r})=\vec{n}_{V2}(\vec{r})/(2\pi\sigma) \quad (7)$$

在均匀流体相的极限情况下, 矢量权重密度  $\vec{n}_{V1}(\vec{r})$  和  $\vec{n}_{V2}(\vec{r})$  消失, 此时, 式(4)中的 Helmholtz 自由能泛函密度将还原为 Carnahan-Starling 方程<sup>[34]</sup>.

### 1.2 聚合成键作用

本文考虑处于两个间距为  $H$  的平行板间的  $AB_g$  型超支化聚合物流体系统. 随着聚合反应的进行, 受限空间的密度分布必将受到影响. 当体系在某一反应程度达到平衡时, 根据王海军等<sup>[31,32]</sup>发展的统计力学理论并结合 WDA, 可得成键 Helmholtz 自由能泛函为

$$\beta F^{\text{bond}}[\bar{\rho}(\vec{r})]= \int \rho(\vec{r}) \left\{ \frac{m[\bar{\rho}(\vec{r})]}{\bar{\rho}(\vec{r})} + \ln \left( 1 - \frac{m[\bar{\rho}(\vec{r})]}{\bar{\rho}(\vec{r})} \right) \right. \\ \left. \left[ \left( 1 - \frac{m[\bar{\rho}(\vec{r})]}{g\bar{\rho}(\vec{r})} \right)^g \right] \right\} d\vec{r} \quad (8)$$

式中,  $m[\bar{\rho}(\vec{r})]$  和  $\bar{\rho}(\vec{r})$  分别表示成键数密度和加权密度.  $m[\bar{\rho}(\vec{r})]$  和  $\bar{\rho}(\vec{r})$  的关系式以及  $\bar{\rho}(\vec{r})$  的表达式可分别表示为

$$\frac{m[\bar{\rho}(\vec{r})]}{\{\bar{\rho}(\vec{r})-m[\bar{\rho}(\vec{r})]\} \{\bar{\rho}(\vec{r})-gm[\bar{\rho}(\vec{r})]\}} = \frac{p}{(g-p)(1-p)\rho_b} \quad (9)$$

$$\bar{\rho}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') w(|\vec{r}-\vec{r}'|) d\vec{r}' \quad (10)$$

其中,  $\rho_b$  表示均匀流体的体相密度,  $p$  为聚合反应程度. 式(10)中的  $w(|\vec{r}-\vec{r}'|)$  是满足归一化的加权函数. 众所周知, 链状流体的密度泛函理论有多种不同的近似方法. 如 Yethiraj 等<sup>[33]</sup>利用粗粒化近似和简单加权因子方法描述剩余自由能泛函, 通过单链模拟求解积分方程, 应用于平行硬壁间硬球链流体的处理; Zhou<sup>[35,36]</sup>基于泛函 Lagrangian 定理提出了一类特别适用于高分子体系的密度泛函近似, 它以最低阶泛函摄动展开的形式却囊括了无穷阶展开的物理内容, 且不需要体相自由能表达式, 具有自我更正功能, 可以消解理论上高分子直接相关函数的不精确所导致的不良后果等. Yethiraj 等<sup>[33]</sup>的研究表明, 加权函数采用  $w(r)=3\Theta(\sigma-r)/(4\pi\sigma^3)$  形式即能很好的满

足硬球链流体的精度要求. 根据式(8)、(9)和(10), 可以得到成键 Helmholtz 自由能关于  $\rho(\vec{r})$  的泛函形式.

### 1.3 平行板间的密度分布

当聚合物流体被限制于两平行硬板之间时, 外场仅仅在  $z$  方向存在变化, 从体系的对称性考虑可知, 平行板间的密度分布仅依赖于  $z$  方向的坐标, 即  $\rho(\vec{r})=\rho(z)$ . 由式(1)、(3)、(4)和(8), 利用巨势函数的泛函极值条件:  $\delta\Omega[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})=0$ , 可以确定聚合反应体系达到平衡态时的密度分布为

$$\rho(z) = \exp \left\{ \beta\mu^{\text{eff}} - \beta V_{\text{ext}}(z) - \beta \frac{\partial F^{\text{hs}}[\rho(z)]}{\partial\rho(z)} - \beta \frac{\partial F^{\text{bond}}[\rho(z)]}{\partial\rho(z)} \right\} \quad (11)$$

式中,  $\beta\mu^{\text{eff}}=\beta\mu-\ln(\Lambda^3)$ , 为均相有效化学势.  $V_{\text{ext}}(z)$  为平行板所提供的外势, 其形式为

$$V_{\text{ext}}(z) = \begin{cases} \infty, & z < \sigma/2 \text{ and } z > H - \sigma/2 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (12)$$

另外, 根据式(3)、(4)和(8), 可以构建  $AB_g$  型超支化聚合物流体在平行板间的非均相和均相状态方程, 并进一步由均相状态方程求得均相有效化学势为

$$\beta\mu^{\text{eff}} = \ln(\rho_b) + \frac{\eta(8-9\eta+3\eta^2)}{(1-\eta)^3} + \ln[(1-p)(1-\frac{p}{g})^g] \quad (13)$$

其中,  $\eta=\pi\sigma^3\rho_b/6$  为均相体积分数. 将均相有效化学势  $\mu^{\text{eff}}$ 、体相密度  $\rho_b$  和反应程度  $p$  作为输入值, 根据方程(11)可以计算在  $z$  方向的平衡密度分布.

## 2 计算结果与讨论

应用上述密度泛函理论, 通过泛函自洽迭代法, 对平行板间的  $AB_g$  型超支化聚合物流体的密度分布进行了计算, 并进一步根据体系的密度分布, 探讨了反应程度和板间宽度对溶剂化力的影响.

### 2.1 体积分数对密度分布的影响

图 2 中的曲线分别表示  $g=3$  和  $p=0.5$  时, 相对密度分布  $\rho(z)/\rho_b$  随  $z/\sigma$  在不同体积分数时的变化情况. 由图 2 可见, 随着  $z/\sigma$  的增加,  $\rho(z)/\rho_b$  呈振荡递减形式分布, 并最终趋向于主体相密度, 这体现出了外场的不连续性. 通过对比图 2 中的曲线可以发现, 随着系统体积分数由小到大的变化, 板面附近的密度逐渐地由负吸附转变为正吸附, 并且密度变得越来越高. 这种负吸附到正吸附的转变本质上是分子间的排斥体积效应和聚合效应共同作用的结果. 对于平行板间的超支化聚合物流体体系而言, 分子之间同时存在着排斥体积效应和聚合效应. 前者倾向于

使流体分子吸附于板面,而后者倾向于使流体分子滞留于本体相中.因此这两种效应对于平衡态时体系的密度分布的影响具有对時性.在体积分数较小时,排斥体积效应的“吸附”不足以克服聚合效应的“滞留”,导致靠近板面附近处密度低,甚至出现了较强的负吸附,而随着系统体积分数的增加,排斥体积效应变得越来越重要,因此在板面附近会呈现出密度由负吸附到正吸附的转变.此外,将图2中的曲线与缔合流体的结果<sup>[37]</sup>(图2中插图)进行比较,不难发现,聚物流体和缔合流体的密度分布随体积分数的变化具有相似的规律,这说明了聚合效应与缔合效应的相似性.

## 2.2 反应程度和官能团数对密度分布的影响

为清楚地了解聚合反应程度  $p$  对相对密度分布  $\rho(z)/\rho_b$  影响,图3给出了B类官能团数  $g=3$  和体积分数  $\eta=0.1$  的超支化聚物流体在平板间的密度分布情况.通过对比图3中的曲线可以发现,在距平板表面为  $\sigma/2$  的位置处,发生聚合反应的流体密度明显低于纯硬球流体在该处的密度,这说明聚合效应在某种意义上减弱了分子间的排斥体积效应,从而迫使分子向主体相区域内聚集.由此看出,聚合效应对流体结构和性质的影响非常显著.此外,图3中的曲线也反映出,随着  $p$  从小到大的变化,板面附近密度由正吸附逐渐转变为负吸附,这也是由于聚合效应和排斥体积效应共同作用的结果.在反应程度较低时,排斥体积效应占主导地位,靠近板面附近密度会呈现出正吸附,而随着系统反应程度的不断增加,聚合效应变得越来越重要,因此在板面附近会呈现

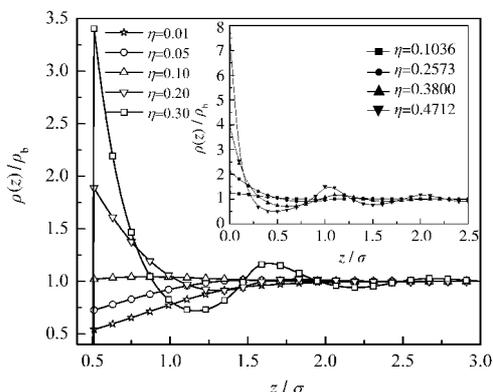


图2 平行板间  $AB_g$  型聚物流体的体积分数对相对密度分布的影响

Fig.2 Effects of packing fraction on the relative density profiles of the  $AB_g$  polymerization fluids confined in parallel plates

$H=8\sigma, g=3, p=0.5$ ; The inset is the illustration data from Ref.[37].

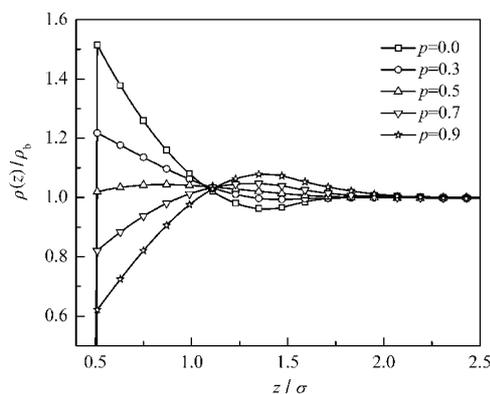


图3 平行板间  $AB_g$  型聚物流体的反应程度对相对密度分布的影响

Fig.3 Effects of reaction conversion on the relative density profiles of the  $AB_g$  polymerization fluids confined in parallel plates

$H=8\sigma, g=3, \eta=0.1$

出密度从正吸附到负吸附的转变.

为了进一步了解B类官能团数  $g$  对相对密度分布的影响,图4给出了反应程度  $p=0.5$  和体积分数  $\eta=0.2$  的超支化聚物流体在平行板间的密度分布情况.通过对比图4中的(a)和(b)曲线不难看出,单体中B类官能团数  $g$  的大小对平行板间的密度分布的影响甚微.这是由于本文理论模型将整个  $AB_g$  型单体视为一个硬球,并未考虑A类和B类官能团体积的区别.

## 2.3 反应程度和板间宽度对溶剂化力的影响

溶剂化力作为界面的重要热力学性质之一,是石油工业、化学工程、湿法冶金和环境工程等领域中的重要基础数据.获得体系的密度分布后,超支化聚

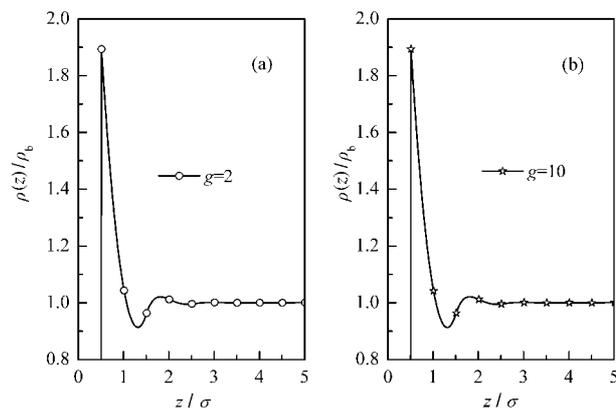


图4 平行板间  $AB_g$  型聚物流体的B官能团数对相对密度分布的影响

Fig.4 Effects of the number of the B-kind functional group on the relative density profiles of the  $AB_g$  polymerization fluids confined in parallel plates

$H=8\sigma, \eta=0.2, p=0.5$

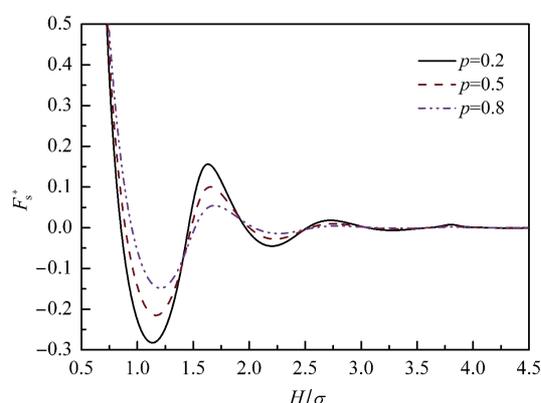


图5 反应程度和板间宽度对  $AB_g$  型聚合物流体的约化溶剂化力( $F_s^*$ )的影响

Fig.5 Effects of reaction conversion and plate width on the reduced solvation forces ( $F_s^*$ ) of the  $AB_g$  polymerization fluids  
 $g=3, \eta=0.25$

合物流体的约化溶剂化力  $F_s^*$  可由下式计算

$$F_s^*/(2AkT) = \rho_H(0.5\sigma) - \rho_{H=\infty}(0.5\sigma) \quad (14)$$

式中,  $A$  为板面面积,  $\rho_H$  与  $\rho_{H=\infty}$  分别表示板间宽度为  $H$  和无穷大时距板面  $0.5\sigma$  处的密度。

图5中的曲线为  $g=3$  和  $\eta=0.25$  时约化溶剂化力  $F_s^*$  随板间宽度  $H/\sigma$  在不同反应程度时的变化情况。由图5可知, 随着  $H/\sigma$  的不断增大,  $F_s^*$  呈振荡递减形式分布, 并最终趋向于0。当平行板间的宽度较小时, 聚合物流体在不同的  $H$  处, 溶剂化力的变化非常剧烈, 这体现了平行板间的宽度对流体分子在板面的附着情况的影响显著。但当板间宽度达到或超过4倍分子直径时, 溶剂化力趋于0, 这说明了当  $H$  超过4倍分子直径后, 平行板对聚合物流体分子的作用已可忽略, 从而造成聚合物流体分子在板面的附着能力消失。通过对比图5中的曲线还可以发现, 反应程度对溶剂化力的影响非常明显, 随着系统反应程度的增加, 溶剂化力的变化程度不断减小。这说明聚合效应降低了分子间的排斥体积效应, 迫使分子向主体相区域内聚集, 从而减弱了聚合物流体分子与板面的附着能力。

### 3 结论

(1) 采用 Yu 等扩展的基本度量理论和王海军等提出的聚合物成键对 Helmholtz 自由能泛函贡献的表达式, 建立了可以描述  $AB_g$  型超支化聚合物流体行为的密度泛函理论。通过数值求解, 得到了聚合物流体在平行板间的密度分布和溶剂化力。

(2) 探讨了体积分数、反应程度和单体中 B 类

官能团数对体系密度分布的影响。结果表明, 体积分数和反应程度对密度分布的影响显著。体积分数越大, 振荡分布越剧烈。随着聚合反应程度的不断增加, 板面附近的密度分布会呈现出正吸附到负吸附的转变。由于本文理论模型将整个  $AB_g$  型单体视为一个硬球, 并未考虑 A 类和 B 类官能团体积的区别, 因此造成了  $g$  值对密度分布产生的影响不显著。关于 A 类和 B 类官能团具有不同体积的情形, 将在今后的研究工作中做进一步探讨。

(3) 分析了板间宽度和反应程度对溶剂化力的影响。结果表明, 板间宽度和反应程度对溶剂化力的影响较大。随着板间宽度不断增加, 溶剂化力逐渐振荡减小, 当  $H$  达到或超过4倍分子直径时, 溶剂化力趋于0。随着反应程度的增加, 溶剂化力的振荡剧烈程度趋于减小。

本文为超支化聚合物流体的理论研究提供了可供发展的方向。并且为实验进一步确定聚合物在界面或微孔中的结构性质以及吸附、润湿、成膜等热力学性质提供指导和参考。此外, 通过体系的巨势密度泛函和状态方程, 可以进一步对体系的吸附、相行为和界面张力等物理化学现象进行讨论。

### References

- Schmidt, M. *Phys. Rev. E*, **2000**, **62**: 4976
- Groh, B.; Schmidt, M. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 5450
- Wu, J. Z.; Li, Z. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2007**, **58**: 85
- Kierlik, E.; Rosinberg, M. L. *Phys. Rev. A*, **1991**, **44**: 5025
- Fu, D.; Li, X. S. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 084716
- Peng, B.; Yu, Y. X. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, **112**: 15407
- Yu, Y. X. *J. Chem. Phys.*, **2009**, **131**: 024704
- Yu, Y. X.; Wu, J. Z. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 2368
- Zhou, S. Q.; Solana, J. R. *Chem. Rev.*, **2009**, **109**: 2829
- Stepniak, K.; Patrykiewicz, A.; Sokolowska, Z.; Sokolowski, S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, **214**: 91
- Huerta, A.; Pizio, O.; Sokolowski, S. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **112**: 4286
- Malo, B. M.; Salazar, L.; Sokolowski, S.; Pizio, O. *J. Phys.-Condes. Matter*, **2000**, **12**: 8785
- Woodward, C. E. *J. Chem. Phys.*, **1991**, **94**: 3183
- Zhang, S. L.; Cai, J.; Liu, H. L.; Hu, Y. *Mol. Simul.*, **2004**, **30**: 143
- Yu, Y. X.; Wu, J.; You, F. Q.; Gao, G. H. *Chin. Phys. Lett.*, **2005**, **22**: 246
- Yu, Y. X.; Gao, G. H.; Wang, X. L. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 14418
- Yan, B.; Yang, X. N. *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, **60**: 3267
- Yang, Z.; Xu, Z. J.; Yang, X. N. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2006**, **22**:

- 1460 [杨 振, 徐志军, 杨晓宁. 物理化学学报, **2006**, **22**: 1460]
- 19 You, F. Q.; Yu, Y. X.; Gao, G. H. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**: 114705
- 20 Zhou, S. Q. *Phys. Rev. E*, **2006**, **74**: 011402
- 21 Turesson, M.; Forsman, J.; Akesson, T. *Phys. Rev. E*, **2007**, **76**: 021801
- 22 Bymaster, A.; Jain, S.; Chapman, W. G. *J. Chem. Phys.*, **2008**, **128**: 164910
- 23 Sumi, T.; Imazaki, N.; Sekino, H. *Phys. Rev. E*, **2009**, **79**: 030801
- 24 Zhou, S. Q.; Ruckenstein, E. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **112**: 8079
- 25 Zhou, S. Q. *Phys. Rev. E*, **2001**, **63**: 051203
- 26 Zhou, S. Q. *Phys. Rev. E*, **2001**, **63**: 061206
- 27 Yu, Y. X.; Wu, J. Z. *J. Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 10156
- 28 Wei, H. Y.; Shi, W. F. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2001**, **22**: 338 [魏焕郁, 施文芳. 高等学校化学学报, **2001**, **22**: 338]
- 29 Shu, C. F.; Leu, C. M. *Macromolecules*, **1999**, **32**: 100
- 30 Wang, S. J.; Ba, X. W.; Zhao, B. H.; Zhang, S. W.; Hou, W. L. *Acta Polymerica Sinica*, **2004**, **5**: 634 [王素娟, 巴信武, 赵宝辉, 张书文, 侯文龙. 高分子学报, **2004**, **5**: 634]
- 31 Song, J. M.; Wang, H. J. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2006**, **27**: 2426 [宋建民, 王海军. 高等学校化学学报, **2006**, **27**: 2426]
- 32 Wang, H. J. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2006**, **36**: 211 [王海军. 中国科学 B 辑, **2006**, **36**: 211]
- 33 Yethiraj, A.; Woodward, C. E. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 5499
- 34 Carnahan, N. F.; Starling, K. E. *J. Chem. Phys.*, **1969**, **51**: 635
- 35 Zhou, S. Q. *Chem. Phys.*, **2005**, **310**: 129
- 36 Zhou, S. Q. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **298**: 31
- 37 Segura, C. J.; Chapman, W. G.; Shukla, K. P. *Molecular Physics*, **1997**, **90**: 759